

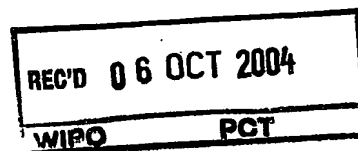


Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

1304/52135



Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03104018.1

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:  
Application no.: 03104018.1  
Demande no:

Anmeldetag:  
Date of filing: 29.10.03  
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Philips Intellectual Property & Standards  
GmbH

20099 Hamburg  
ALLEMAGNE  
Koninklijke Philips Electronics N.V.  
Groenewoudseweg 1  
5621 BA Eindhoven  
PAYS-BAS

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:  
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.  
If no title is shown please refer to the description.  
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Lichtemittierende Vorrichtung mit erhöhter Quanteneffizienz

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)  
revendiquée(s)  
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/  
Classification internationale des brevets:

H01L33/00

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of  
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL  
PT RO SE SI SK TR LI

## BESCHREIBUNG

### Lichtemittierende Vorrichtung mit erhöhter Quanteneffizienz

Die Erfindung betrifft eine lichtemittierende Vorrichtung, die zumindest ein Substrat, eine Anode, eine Löcher-transportierende Schicht, eine lichtemittierende Schicht und  
5 eine Kathode umfasst.

Elektronisch angesteuerte Anzeigesysteme sind in unterschiedlichen Ausführungsformen auf der Basis verschiedener Prinzipien bekannt und weit verbreitet.

- 10 Ein Prinzip verwendet organische lichtemittierende Dioden, sogenannte OLEDs, als Lichtquelle. Organische lichtemittierende Dioden sind aus mehreren Funktionsschichten aufgebaut. In „Philips Journal of Research, 1998, 51, 467“ ist ein typischer Aufbau einer OLED beschrieben. Ein typischer Aufbau umfasst eine Schicht ITO (Indium Tin Oxide) als transparente Elektrode (Anode), eine leitende Polymerschicht, eine elektro-  
15 lumineszierende Schicht, d. h. eine Schicht mit einem lichtemittierenden Material und eine Elektrode (Kathode) aus einem Metall, vorzugsweise ein Metall mit geringer Austrittsarbeit. Ein derartiger Aufbau ist üblicherweise auf einem Substrat, meist Glas, aufgebracht. Durch das Substrat erreicht das erzeugte Licht den Betrachter.
- 20 Als lichtemittierendes Material kann beispielsweise ein lichtemittierendes Polymer verwendet werden. Eine OLED mit einem lichtemittierenden Polymer in der elektrolumineszierenden Schicht wird auch als polyLED oder PLED bezeichnet.

- Eine OLED kann aber auch kleine lichtemittierende Moleküle als lichtemittierendes  
25 Material in der elektrolumineszierenden Schicht enthalten. Eine OLED mit kleinen lichtemittierenden Molekülen in der elektrolumineszierenden Schicht wird auch als SMOLED (Small Molecule Organic Light Emitting Diode) bezeichnet. In dieser Ausführungsform sind die lichtemittierenden Materialien in eine Matrix aus einem Löcher- oder Elektronenleitenden Material eingebettet.

In der elektrolumineszierenden Schicht treffen Löcher und Elektronen aufeinander und rekombinieren. Dadurch wird das lichtemittierende Material entweder direkt oder über Energietransfer angeregt. Unter Lichtemission kehrt das angeregte lichtemittierende Material in den Grundzustand zurück.

5

- Die erfolgreiche Rekombination von Ladungsträgern hängt unter anderem von der Menge an Ladungsträgern ab. Voraussetzung für eine effiziente Elektrolumineszenz sind ausbalancierte Löcher- und Elektronenstromdichten. Die Mobilität von Löchern liegt in den meisten organischen Materialien etwa zwei Größenordnungen über der Elektronenbeweglichkeit ( $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  gegenüber  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ). Somit sind in den meisten Fällen die Löcher die Majoritätsladungsträger und können die lichtemittierende Schicht durchwandern, ohne Excitonen zu bilden, da sie auf kein Elektron zur Rekombination stoßen. Um den Abfluss dieser Löcher an die Kathode zu verhindern, wird zwischen elektrolumineszierender Schicht und der Kathode eine Lochblockadeschicht eingefügt. Die Lochblockadeschicht enthält ein Material, in das die Löcher schlecht injiziert werden können und/oder in denen ihre Beweglichkeit gering ist. Das Material der Lochblockadeschicht ist demnach relativ schwer oxidierbar. Durch die Lochblockadeschicht sammeln sich die Löcher in der elektrolumineszierenden Schicht.
- Die freien Ladungsträger, Löcher und Elektronen, können jedoch mit bereits angeregten Molekülen (Excitonen) reagieren, wobei die angeregten Moleküle ohne Lichtemission in den Grundzustand zurückkehren. Die angeregten Moleküle werden somit gequencht und die Quantenausbeute der OLED sinkt. Diese Reaktionen stellen eine große Verlustquelle in OLEDs dar, da sich die überschüssigen Löcher in dem Bereich sammeln, in denen die angeregten Moleküle erzeugt werden, nämlich in der elektrolumineszierenden Schicht.

Es ist deshalb eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine lichtemittierende Vorrichtung mit erhöhter Quantenausbeute bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine lichtemittierende Vorrichtung, zumindest ein Substrat, eine Anode, eine Löcher-transportierende Schicht, eine lichtemittierende Schicht und eine Kathode umfassend, wobei zwischen der Löcher-transportierenden Schicht und der lichtemittierenden Schicht eine erste Lochblockadeschicht angeordnet  
5 ist.

Durch das Einfügen einer Lochblockadeschicht zwischen der Löcher-transportierenden Schicht und der lichtemittierenden Schicht wird die Zahl der Löcher in der lichtemittierenden Schicht reduziert und kann der Anzahl an Elektronen, die in die lichtemittierende Schicht gelangen, angepasst werden. Die Löcher sammeln sich zu einem erheblichen Teil in der Löcher-transportierenden Schicht und können nicht mit angeregten lichtemittierenden Molekülen reagieren.  
10

Die vorteilhafte Ausführung einer lichtemittierenden Vorrichtung nach Anspruch 2 verhindert, dass die Löcher zur Kathode gelangen und für die Lichterzeugung verloren gehen.  
15

Mit Hilfe der vorteilhaften Ausführungen gemäß Anspruch 3 und 4 kann der Fluss an Löchern in die lichtemittierende Schicht genauer reguliert werden.  
20

Mit Hilfe der vorteilhaft ausgewählten Materialien gemäß der Ansprüche 5 und 6 werden effiziente Lochblockadeschichten erhalten.

Durch die vorteilhafte Ausführungsform gemäß Anspruch 7 wird das Quenching der Lichtemission durch die Kathode verringert und die Injektion von Elektronen in die lichtemittierende Vorrichtung verbessert.  
25

Im Folgenden soll die Erfindung anhand von vier Figuren näher erläutert werden. Dabei zeigen die Fig. 1 bis Fig. 4 erfindungsgemäße lichtemittierende Vorrichtungen.  
30

Alle Ausführungsformen einer lichtemittierenden Vorrichtung weisen ein Substrat 1 und darauf aufgebracht zumindest eine Anode 2, eine erste Löcher-transportierende Schicht 3, eine lichtemittierende Schicht 5 und eine Kathode 6 auf.

- 5 Gemäß Fig. 1 weist eine lichtemittierende Vorrichtung ein Substrat 1, vorzugsweise eine transparente Glasplatte oder eine transparente Plastikplatte, auf. Die Plastikplatte kann beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET) enthalten. An das Substrat 1 grenzt ein Schichtkörper, welcher wenigstens eine Anode 2, eine Löcher-transportierende Schicht 3, eine erste Lochblockadeschicht 4, eine lichtemittierende Schicht 5 und eine  
10 Kathode 6 enthält.

- Die Anode 2 ist vorzugsweise transparent und kann beispielsweise p-dotiertes Silicium, indium-dotiertes Zinnoxid (ITO) oder antimon-dotiertes Zinnoxid (ATO) enthalten. Bevorzugt enthält die Anode 2 ITO. Die Anode 2 ist nicht strukturiert, sondern als eine  
15 Fläche ausgeführt. Die Kathode 6 kann beispielsweise ein Metall wie Aluminium, Kupfer, Silber oder Gold, eine Legierung oder n-dotiertes Silicium enthalten. Es kann bevorzugt sein, dass die Kathode 6 zwei oder mehr leitfähige Schichten aufweist. Es kann insbesondere bevorzugt sein, dass die Kathode 6 eine erste Schicht aus einem Erdalkalimetall, wie beispielsweise Calcium oder Barium, oder einem Alkalimetall-  
20 halogenid, wie beispielsweise LiF, oder Lithiumbenzoat und eine zweite Schicht aus Aluminium enthält. Die Kathode 6 kann strukturiert sein und beispielsweise eine Vielzahl an parallelen Streifen aus dem leitfähigen Material bzw. aus den leitfähigen Materialien enthalten. Alternativ kann die Kathode 6 nicht strukturiert und als eine Fläche ausgeführt sein.

- 25 Die lichtemittierende Schicht 5 kann als lichtemittierendes Material ein lichtemittierendes Polymer oder kleine lichtemittierende Moleküle enthalten. Als lichtemittierendes Polymer kann beispielsweise Poly(*p*-Phenylvinyl) (PPV) oder ein substituiertes PPV, wie zum Beispiel dialkoxysubstituiertes PPV, verwendet werden. Enthält die licht-  
30 emittierende Schicht 5 kleine lichtemittierende Moleküle, so sind diese vorzugsweise in

eine Matrix aus einem Löcher- oder Elektronen-transportierende Material eingebettet. Die Wahl des Matrixmaterials richtet sich nach den Anforderungen der kleinen lichtemittierenden Moleküle. Beispielsweise kann die lichtemittierende Schicht Tris(2-phenylpyridin)iridium(III) ( $\text{Ir(ppy)}_3$ ) eingebettet in eine Matrix aus 4,4',4''-Tri(*N*-carbazolyl)triphenylamin (TCTA) oder  $\text{Ir(ppy)}_3$  eingebettet in eine Matrix aus 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin (BCP) enthalten.

An die Anode 2 grenzt eine erste Löcher-transportierende Schicht 3, die die Injektion und den Transport der Löcher in die Vorrichtung erleichtert.

10

Die erste Lochblockadeschicht 4, welche sich zwischen der Löcher-transportierenden Schicht 3 und der lichtemittierenden Schicht 5 befindet, ist relativ schwer oxidierbar und so wird die Zahl der Löcher, die pro Zeiteinheit in die lichtemittierende Schicht 5 gelangen, reduziert.

15

Die erste Lochblockadeschicht 4 enthält ein Material, welches im Verhältnis zu der benachbarten Löcher-transportierenden Schicht 3 schwerer zu oxidieren ist. Vorzugsweise liegt das HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)-Energieniveau des Material der Lochblockadeschicht 4 niedriger als das HOMO-Energieniveau des

20

Materials der angrenzenden Löcher-transportierenden Schicht 3. Je größer der Energieunterschied zwischen den HOMO-Energieniveaus ist, desto größer ist die Blockadeeigenschaft der ersten Lochblockadeschicht 4. In dieser Ausführungsform sammeln sich die Löcher in der Löcher-transportierenden Schicht 3 und zwar im Grenzbereich zur ersten Lochblockadeschicht 4.

25

Das Material der Löcher-transportierenden Schicht 3 sollte ein niedriges Ionisierungspotential bei niedriger Elektronenaffinität aufweisen. Das HOMO-Energieniveau sollte jedoch so hoch liegen, dass die Injektion der Löcher aus der Anode 2 ohne Überwindung einer Energiebarriere möglich ist. Geeignete Materialien für die Löcher-transportierende Schicht 3 sind beispielsweise Triarylamine, Diarylamine, Trisilbenamine oder eine Mischung aus Polyethylenedioxythiophen (PDOT) und Poly(styrenesulfonat).

30

Für die erste Lochblockadeschicht 4 und die Löcher-transportierende Schicht 3 gilt, dass der Abstand zwischen HOMO und LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) der jeweiligen Materialien der beiden Schichten größer sein muss, als der HOMO-LUMO-Abstand des lichtemittierenden Materials in der lichtemittierenden Schicht 5, damit das  
5 dort erzeugte Licht nicht absorbiert wird.

In Fig. 2 ist eine weitere bevorzugte Ausführungsform einer erfindungsgemäßen lichtemittierenden Vorrichtung gezeigt. Diese lichtemittierende Vorrichtung weist zusätzlich eine weitere, zweite Lochblockadeschicht 7 auf, welche verhindert, dass Löcher aus der  
10 lichtemittierenden Schicht 5 an die Kathode 6 gelangen. Auch das Material der zweiten Lochblockadeschicht 7 ist relativ schwer oxidierbar. Vorzugsweise liegt das HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)-Energieniveau des Material der zweiten Lochblockadeschicht 7 niedriger als das HOMO-Energieniveau des lichtemittierenden Materials der angrenzenden lichtemittierenden Schicht 5. Auch hier gilt: je größer der  
15 Energieunterschied zwischen den HOMO Energieniveaus ist desto größer ist die Blockadeeigenschaft der zweiten Lochblockadeschicht 7.

Fig. 3 zeigt noch eine weitere bevorzugte Ausführungsform einer erfindungsgemäßen lichtemittierenden Vorrichtung. Diese lichtemittierende Vorrichtung weist zwischen  
20 Anode 2 und der ersten Löcher-transportierenden Schicht 3 einen Schichtaufbau mit einer Vielzahl an Schichten auf. Der Schichtaufbau weist zumindest eine weitere Lochblockadeschicht und eine weitere Löcher-transportierende Schichten auf. In der Ausführungsform gemäß Fig. 3 weist der Schichtaufbau zwischen ersten Löcher-transportierenden Schicht 3 und der Anode 2 zwei weitere Löcher-transportierende  
25 Schichten 8, 10 und zwei weitere Lochblockadeschichten 9, 11 auf. Die Löcher-transportierenden Schichten 8, 10 sind alternierend mit den Lochblockadeschichten 9, 11 des Schichtaufbaus angeordnet.

Für alle Ausführungsformen gilt, dass an die Anode 2 immer eine Löcher-transportierenden Schicht 3, 8, 10 grenzt.  
30



Vorteilhaft an dieser Ausführungsform ist, dass die Konzentration an Löchern, die in die lichtemittierende Schicht 5 gelangen, genau auf die Konzentration an Elektronen, die in die lichtemittierende Schicht 5 wandern, abgestimmt werden kann.

- 5 Die einzelnen Lochblockadeschichten 4, 7, 9, 11 können dasselbe Material enthalten, aber auch verschiedene. Gleiches gilt für die Löcher-transportierenden Schichten 3, 8, 10.

- Geeignete Materialien für die Lochblockadeschichten 4, 7, 9, 11 sind beispielsweise  
10 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin (Bathocuproin, BCP), 3-(4-Biphenyl)-4-phenyl-5-tert.-butylphenyl-1,2,4-triazol (TAZ), 2-(4-Biphenyl)-5-(p-tert.-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (tBu-PBD), 2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,2,4-oxadiazol (PBD), 1,3,5-Tris-(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzol (TBPI) oder Oligophenyle mit perfluorierten Seitenketten.

15

- Die Schichtdicken der Lochblockadeschichten 4, 7, 9, 11 richtet sich nach Art des in der Schicht verwendeten Materials und seinen Lochblockade-Eigenschaften. Die jeweiligen Schichtdicke der ersten, dritten und vierten Lochblockadeschicht 4, 9, 11 sind bei Verwendung gleicher Materialien in allen Lochblockadeschichten 4, 7, 9 11 meist  
20 kleiner als die Schichtdicke der zweiten Lochblockadeschicht 7. Vorzugsweise liegen die Schichtdicke der ersten, dritten und vierten Lochblockadeschichten 4, 9, 11 jeweils zwischen 0.1 und 10 nm. Es ist besonders bevorzugt, dass die Schichtdicken jeweils zwischen 0.1 und 5 nm liegen. Ganz besonders bevorzugt liegen die Schichtdicken jeweils zwischen 0.1 und 2 nm. Insbesondere bevorzugt liegen die Schichtdicken  
25 zwischen 0.1 und 0.5 nm.

- In allen Ausführungsformen kann sich zwischen Kathode 6 und lichtemittierender Schicht 4 bzw. zwischen Kathode 6 und zweiter Lochblockadeschicht 7 eine Elektronen-transportierende Schicht 12 befinden. Das Material einer solchen  
30 elektronen-transportierenden Schicht zeichnet sich durch eine hohe Elektronenaffinität

aus. Geeignete Materialien sind beispielsweise Tris-(8-hydroxy-chinolato)-aluminium ( $\text{Alq}_3$ ) oder elektronenarme Heterocyclen wie 1,3,4-Oxadiazole oder 1,2,4-Triazole. Fig. 4 zeigt eine lichtemittierenden Vorrichtung, die zwischen der Kathode 6 und der zweiten Lochblockadeschicht 7 eine Elektronen-transportierende Schicht 12 aufweist.

5

#### Ausführungsbeispiel

Auf einem transparenten Substrat 1 aus Glas wurde eine 150 nm dicke Schicht aus ITO aufgebracht, welche als Anode 2 fungierte. Auf die Anode 2 wurde eine 30 nm dicke  
10 Schicht aus  $\alpha$ -NPD als erste Löcher-transportierende Schicht 3 mittels Spincoating aufgebracht. Auf die Löcher-transportierende Schicht 3 wurde eine erste Lochblockadeschicht 4 aus BCP aufgebracht, welche eine Schichtdicke von 1 nm aufwies. Auf die erste Lochblockadeschicht 4 wurde eine lichtemittierende Schicht 5 aus  $\text{Ir(ppy)}_3$  eingebettet in TCTA aufgebracht. Die Schichtdicke der lichtemittierenden Schicht 5  
15 betrug 30 nm. Auf die lichtemittierende Schicht 5 wurde eine 10 nm dicke, zweite Lochblockadeschicht 7 aus BCP aufgebracht. Auf die zweite Lochblockadeschicht 7 wurde eine 40 nm dicke Schicht aus  $\text{Alq}_3$  als Elektronen-transportierende Schicht 12 aufgebracht. Auf die Elektronen-transportierende Schicht 12 wurde eine 151.5 nm dicke Kathode 6 aus einer 1.5 nm dicken ersten Schicht aus Lithiumbenzoat und einer 150 nm  
20 dicken zweiten Schicht aus Aluminium aufgebracht.

Eine erfindungsgemäße lichtemittierende Vorrichtung wies eine um etwa 15 % erhöhte Quantenausbeute verglichen mit einer lichtemittierenden Vorrichtung ohne die erste Lochblockadeschicht 4 auf.

25

PATENTANSPRÜCHE

1. Lichtemittierende Vorrichtung, zumindest ein Substrat (1), eine Anode (2), eine erste  
Löcher-transportierende Schicht (3), eine lichtemittierende Schicht (5) und eine  
Kathode (6) umfassend, wobei zwischen der ersten Löcher-transportierenden Schicht  
(3) und der lichtemittierenden Schicht (5) eine erste Lochblockadeschicht (4)  
5 angeordnet ist.
2. Lichtemittierende Vorrichtung nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass zwischen der Kathode (6) und der lichtemittierenden Schicht (5) eine zweite  
10 Lochblockadeschicht (7) angeordnet ist.
3. Lichtemittierende Vorrichtung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass zwischen der ersten Löcher-transportierenden Schicht (3) und der Anode (2) ein  
15 Schichtaufbau aus zumindest einer weiteren Lochblockadeschicht (9, 11) und einer  
weiteren Löcher-transportierenden Schicht (8, 10) angeordnet ist.
4. Lichtemittierende Vorrichtung nach Anspruch 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
20 dass die weiteren Lochblockadeschichten (9, 11) und Löcher-transportierenden  
Schichten (8,10) alternierend angeordnet sind.

5. Lichtemittierende Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Oxidationspotential des Materials einer Lochblockadeschicht (4, 9, 11) höher liegt als das Oxidationspotential einer angrenzenden Löcher-transportierenden Schicht

5 (3, 8, 10) ist.

6. Lichtemittierende Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Material einer Lochblockadeschicht (4, 7, 9, 11) ausgewählt ist aus der Gruppe

10 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin (Bathocuproin, BCP), 3-(4-Biphenyl)-  
4-phenyl-5-tert.-butylphenyl-1,2,4-triazol (TAZ), 2-(4-Biphenyl)-5-(p-tert.-  
butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (tBu-PBD), 2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,2,4-  
oxadiazol (PBD), 1,3,5-Tris-(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzol (TBPI)  
und Oligophenyle mit perfluorierten Seitenketten.

15

7. Lichtemittierende Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 6,

dadurch gekennzeichnet,

dass zwischen Kathode (6) und lichtemittierender Schicht (5) eine Elektronen-  
transportierende Schicht (12) angeordnet ist.

20

## ZUSAMMENFASSUNG

### **Lichtemittierende Vorrichtung mit erhöhter Quanteneffizienz**

Die Erfindung beschreibt eine lichtemittierende Vorrichtung, welche zumindest ein Substrat (1), eine Anode (2), eine erste Löcher-transportierende Schicht (3), eine  
5 lichtemittierende Schicht (5) und eine Kathode (6) umfasst, und bei der zwischen der ersten Löcher-transportierenden Schicht (3) und der lichtemittierenden Schicht (5) eine erste Lochblockadeschicht (4) angeordnet ist.

Die Lochblockadeschicht (4) reduziert die Konzentration an Löchern, die in die  
10 lichtemittierende Schicht (5) gelangen und so kann die Konzentration an Löchern, welche meist die Majoritätsladungsträgern darstellen, dem Elektronenstrom angepasst werden.

Fig. 1

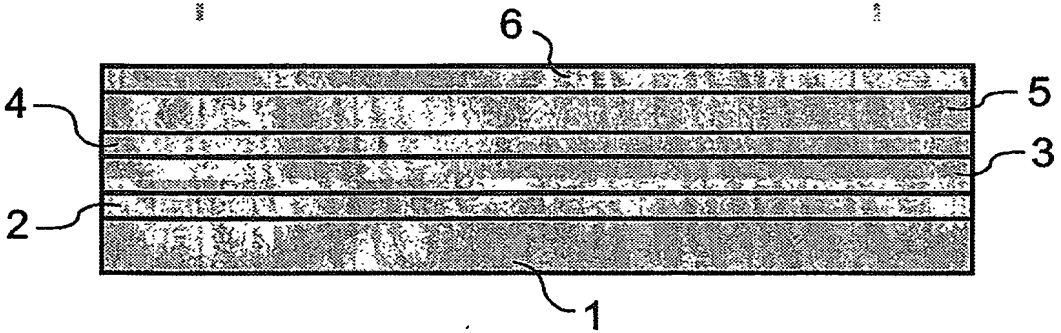


FIG. 1

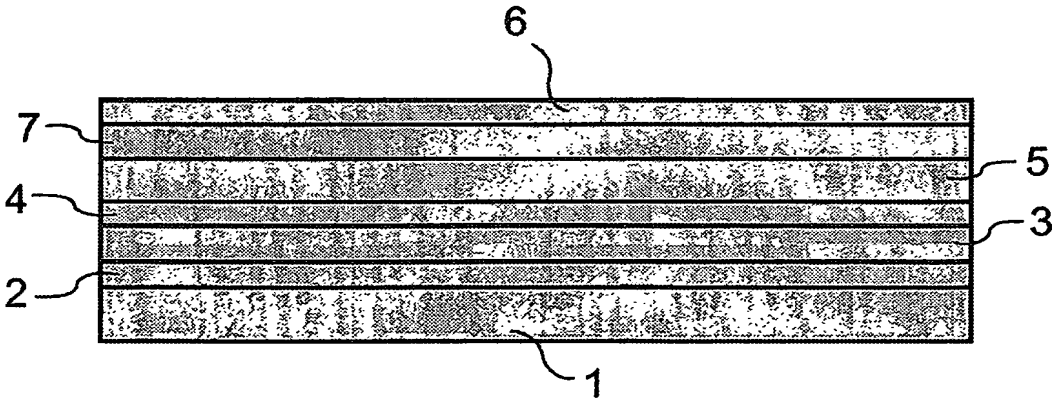


FIG. 2

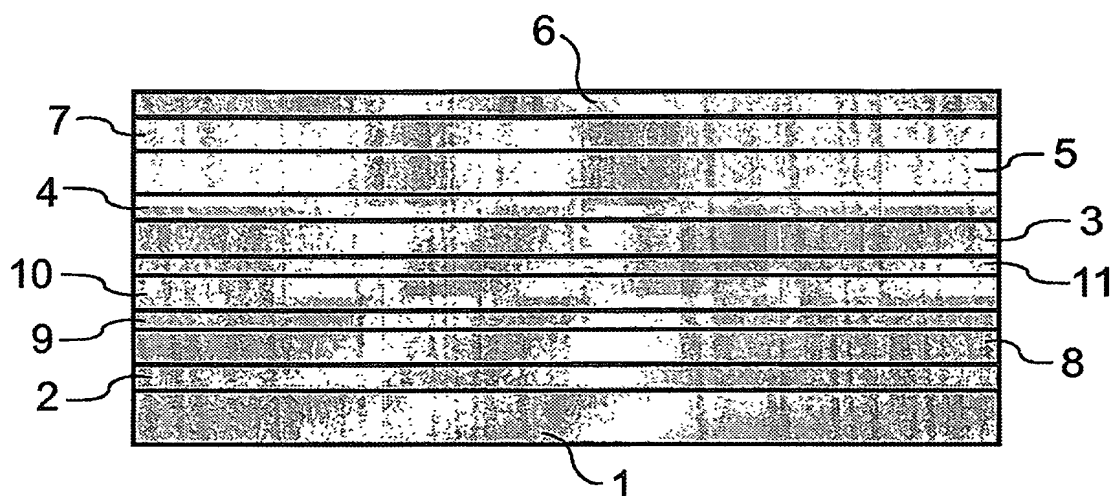


FIG. 3

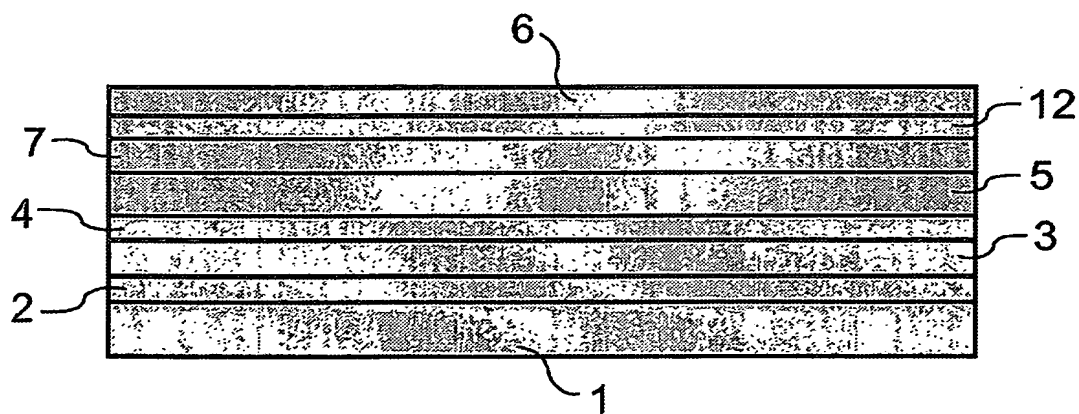


FIG. 4

**PCT/IB2004/052135**

